

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002)

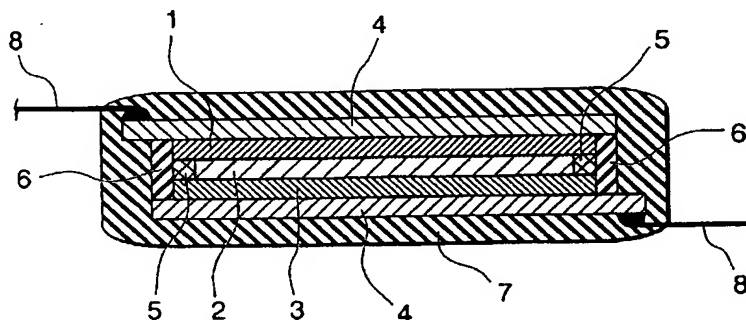
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/35636 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/40 869-3-605 Chiba (JP). 櫻井美弥 (SAKURAI, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒362-0807 埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-405 Saitama (JP). 高橋勝治 (TAKAHASHI, Katsuji) [JP/JP]; 〒285-0831 千葉県佐倉市染井野5-21-2 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07327
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 20 日 (20.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米原祥友 (YONEHARA, Hisatomo) [JP/JP]; 〒285-0034 千葉県佐倉市千成1-1-1 Chiba (JP). 丸山和則 (MARUYAMA, Kazunori) [JP/JP]; 〒260-0844 千葉県千葉市中央区千葉寺町
- (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND CELL CONTAINING THE ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 高分子固体電解質及び該電解質を用いた電池



(57) Abstract: A solid polymer electrolyte comprising a polymer formed by polymerizing an ordinary-temperature-liquid photopolymerizable composition by light irradiation at a practical light intensity in a practical irradiation dose without using a general photopolymerization initiator causative of inclusion of a substance dissolving away from the polymer. The solid polymer electrolyte is obtained by photopolymerizing a photopolymerizable composition which comprises (a) an electrolyte and (b) a polymerizable compound having a polyoxyalkylene chain and further contains a photopolymerizable maleimide compound.

[続葉有]

WO 02/35636 A1



(57) 要約:

重合物からの溶出物の原因となる汎用の光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で重合し、常温で液体の光重合性組成物の重合物からなる高分子固体電解質及び該電解質を用いた電池を提供することを目的とする。(a) 電解質及び(b) ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性化合物とを含有する光重合性組成物を光重合させた固体からなる高分子固体電解質において、前記光重合性組成物が光重合性マレイミド化合物を含有する高分子固体電解質を提供する。

明 細 書

高分子固体電解質及び該電解質を用いた電池

技術分野

本発明は、リチウムイオン電池、リチウム金属電池、電気二重層コンデンサー、
5 エレクトロクロミック素子、太陽電池等に有用な高分子固体電解質やゲル状高分子
固体電解質に関し、更に詳しくは、汎用の光重合開始剤の不存在下で実用的な
照射量の紫外線によって重合する特定のマレイミド誘導体を含有する光重合性組
成物からなる高分子固体電解質及び該高分子固体電解質を用いて形成される電池
に関する。

背景技術

従来から、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミックディス
プレー、湿式太陽電池などの電気化学素子には液体の電解質が用いられてきた。
しかしながら、液体の電解質には、液漏れが発生し、長期間の信頼性に欠ける、
15 という問題点がある。また、ダウンサイジングなどの要求から全固体化が検討さ
れ、従来の電解質溶液に代わる新しいイオン導電体として固体電解質が注目され、
全固体一次電池や二次電池及び電気二重層コンデンサーへの応用が盛んに試みら
れている（特開昭55-98480号公報など）。

一方、特開昭55-35420号公報などには、イオン導電性の向上を目的と
20 して、電解質溶液を高分子マトリックスに閉じ込めたゲル状高分子固体電解質が
提案されている。これらの作製方法として、特開昭63-94501号公報、特
開昭63-94563号公報、特開平5-109310号公報などには、高分子
に電解質を混合溶解する方法、汎用のラジカル重合開始剤と、重合性モノマー及
び／又はオリゴマーを含有する組成物に電解質又は電解質溶液を加えて熱重合さ
25 せる方法、汎用の光ラジカル重合開始剤と、重合性モノマー及び／又はオリゴマ
ーに電解質又は電解質溶液を加えて紫外線重合させる方法などが開示されている。

しかしながら、高分子固体電解質には重合開始剤に起因して充放電を繰り返す
と充放電容量が急激に低下するなどの問題点を有しており、これらの解決手段と
して、特開平10-158418号公報には、加熱処理又は超音波処理によって

残存する重合開始剤を除去する方法が開示されている。しかし、本方法は、一旦重合させて得た高分子固体電解質を超音波洗浄又は100～300℃の温度で加熱処理するもので、生産性が悪いという問題点を有している。

また、ゲル状高分子固体電解質を形成する場合、一般に、重合性化合物、電解質溶液、及び、汎用の熱又は光重合開始剤を含有する重合性組成物を熱又はエネルギー線で重合させて架橋ネットワークを形成し、ゲル状高分子固体電解質（特開平10-251318号公報など）とし、これを2種の電極で挟持する又は一方の電極上に形成して電池を構築する方法が一般的であり、熱又はエネルギー線により重合させて架橋ネットワークを形成した後、特開平10-158418号公報に開示された方法により残存する重合開始剤を除去する工程を挿入することは困難である。

一方、高分子固体電解質の形成方法として、重合開始剤を用いない方法として、特開平5-290885号公報、特開平5-326019号公報、特開平9-17449号公報、特開平9-17450号公報、特開平10-112321号公報などには、電子線の照射によって、重合、架橋することによって電解質を形成する方法が、開示されている。電子線照射によれば熱又は光重合開始剤を用いずとも、重合性組成物の重合及び架橋を行うことができ、開始剤に起因する上記欠点を解決できるものの、電子線を使用する場合、製造条件の制約や作業上の安全性の確保という問題点を抱えている。

従来既知の熱又は光重合開始剤を含有する重合性モノマーやオリゴマーに電解質又は電解質溶液を加えて熱重合又は紫外線重合させることにより固体電解質を得る特開昭55-35420号公報、特開昭63-94501号公報、特開昭63-94563号公報、特開平5-109310号公報などの方法においては、重合開始剤等に起因して充放電の繰り返し時に充放電容量が急激に低下する、という問題点があった。

また、特開平10-158418号公報に開示された、重合後に加熱処理又は超音波処理を行うことで残存する重合開始剤を除去する方法では生産性が悪い、又は、ゲル状高分子固体電解質には適用が困難である、という問題点を有している。

一方、重合開始剤を用いない高分子固体電解質の形成方法として、特開平５－２９０８８５号公報、特開平５－３２６０１９号公報、特開平９－１７４４９号公報、特開平９－１７４５０号公報、特開平１０－１１２３２１号公報などには、電子線の照射によって重合、架橋する方法が提案されているが、開始剤に起因する上記欠点を解決できるものの、電子線を使用する場合、製造条件の制約や作業上の安全性の確保という新たな問題を抱えている。

発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、重合物からの溶出物の原因となる汎用の光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で重合し、常温で液体の光重合性組成物の重合物からなる高分子固体電解質及び該電解質を用いた電池を提供することにある。

本発明者らは、欧州公開特許第８７８，４８２号公報において、特定構造のマレイミド誘導体が、汎用の光重合開始剤を用いなくとも、①実用的な光強度の紫外線を照射することにより重合すること、②（メタ）アクリレートやビニルエーテルと共重合することを開示した。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、光重合性マレイミドを用いることにより、充放電特性が汎用の光重合開始剤を用いて重合させて得た固体電解質系に比べて優れた実用化レベルのイオン電導度を示す固体電解質を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は上記課題を解決するために、（Ⅰ）（a）電解質及び（b）ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性化合物とを含有する光重合性組成物（以下、「本発明で使用する光重合性組成物」という。）を光重合させた固体からなる高分子固体電解質において、前記光重合性組成物が光重合性マレイミド化合物を含有することを特徴とする高分子固体電解質を提供する。

また、本発明は上記課題を解決するために、（Ⅱ）上記高分子固体電解質を電極間に挟持してなる電池を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムイオン二次電池の概略断面図である。図中、1は正極を、2は高分子固体電解質を、3は負極を、4は集電体を、5はスペーサーを、6は絶縁性樹脂封止剤を、7は絶縁性樹脂封止剤を、8はリード線をそれぞれ表わす。

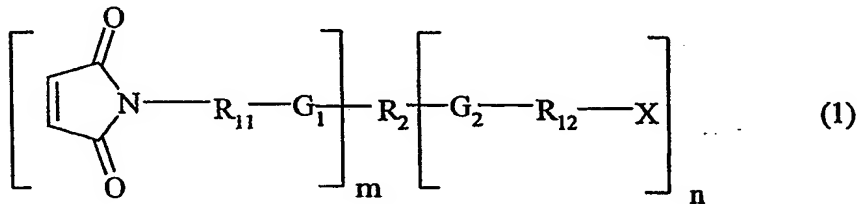
5

発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子固体電解質を形成するために用いる光重合性マレイミド化合物は、光重合性を示すマレイミドであれば、特に制限はないが、N-アルキルマレイミド構造又はN-シクロアルキルマレイミド構造を有する化合物が好ましく、

10 さらに、ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物が特に好ましい。

N-アルキルマレイミド構造又はN-シクロアルキルマレイミド構造を有する化合物としては、例えば、一般式(1)



(式中、mは1～6の整数を表わし、nは0～5の整数を表わすが、mとnとの和は1～6の整数である。R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基を表わす。G₁及びG₂は各々独立して、単結合、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、エーテル基、エステル基、ウレタン基及びカーボネート基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。m+n=1の場合、R₂は、水素、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び末端が水酸基又はアルキル基であるポリオキシアルキレン鎖からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。m+n≥2の場合、R₂は、水素、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及びポリオキシアルキレン鎖からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。Xは重合性官能基を表わす。)

25 で表されるマレイミド基を有する化合物が好ましい。

R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基を表わす。

そのような脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

一般式(1)で表わされる単官能のマレイミド化合物において、 G_1 及び G_2 は、各々独立して、単結合、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、エーテル基、エステル基、ウレタン基、及びカーボネート基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。ここで、例えば、 G_1 が単結合とは、 R_{11} と R_2 が直接単結合で結合していることを意味する。 G_1 及び G_2 における脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基としては、上記 R_{11} に及び R_{12} において例示したものが挙げられる。

上記一般式(1)で表わされるマレイミド化合物において、 $m+n=1$ の時、即ち、一分子中にマレイミド基を1個有する化合物（以下、「単官能のマレイミド化合物」という。）の場合、 R_2 は、水素、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び末端が水酸基又はアルキル基であるポリオキシアルキレン鎖からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。

R_2 における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロ

ピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基の如き直鎖状アルキル基；iso-プロピル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ペンチル基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基、などが挙げられる。また、 R_2 における脂環式炭化水素基

5 としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基の如きシクロアルキル基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシル-エチレン基、1-シクロヘキシル-テトラエチレン基、2-シクロヘキシル-テトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキル-アルキレン基、などが挙げられる。

- 10 R_2 におけるポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、炭素原子数1~6の直鎖アルキレン基及び／又は分岐アルキレン基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有するポリオキシアルキレン鎖が挙げられる。ポリオキシ鎖としては、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシブチレン鎖、などが挙げられる。ポリオキシアルキレン鎖は、数平均分子
- 15 量44~10,000のものが好ましい。

上記一般式(1)で表わされるマレイミド化合物において、 $m+n \geq 2$ の時、即ち、マレイミド基及び重合性官能基を一分子中に合計2個以上有する多官能の化合物(以下、「多官能のマレイミド化合物」という。)の場合、 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素

20 基を表わす。そのような R_{11} 及び R_{12} としては、上記した $m=1$ 及び $n=0$ の場合の R_{11} と同様なものが挙げられる。

一般式(1)で表わされる多官能のマレイミド化合物における G_1 及び G_2 は各々独立して、単結合、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、エーテル基、エステル基、ウレタン基、及びカーボネート基からなる群から選ば

25 れる少なくとも1つの基を表わす。ここで、 G_1 または G_2 が単結合とは、 R_{11} と R_2 が直接単結合で結合していることを意味する。 G_1 または G_2 において脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基としては、上記、単官能マレイミド化合物において R_{11} として例示したものが挙げられる。

一般式(1)で表わされる多官能のマレイミド化合物における R_2 は、直鎖ま

たは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又はポリオキシアルキレン鎖を表わし、また、Xは重合性官能基を表わす。

- R₂における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘ
5 プタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデ
カメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレ
ン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチル
-テトラメチレン基、2-メチル-テトラメチレン基、1-メチル-ペンタメチ
レン基、2-メチル-ペンタメチレン基、3-メチル-ペンタメチレン基、ネオ
10 ペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基、などが挙げられるが、
これに限定されるものではない。また、R₂における脂環式炭化水素基としては、
例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；
シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシル-エチレン基、1-シクロヘキ
シル-テトラエチレン基、2-シクロヘキシル-テトラエチレン基の如き主鎖あ
15 るいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキル-アルキレン基、などが
挙げられるが、これに限定されるものではない。

R₂におけるポリオキシアルキレン鎖としては、上記単官能マレイミド化合物
のR₂において、例示したものが挙げられる。

- 上記一般式(1)で表わされるマレイミド化合物において、Xで表される重合
20 性官能基としては、ビニル系官能基が挙げられ、ビニル系官能基の中でも、マレ
イミド基、(メタ)アクリル基またはビニルエーテル基が好ましく、マレイミド基
が特に好ましい。

- 一般式(1)で表されるマレイミド基を有する化合物のうち、ポリオキシアル
キレン鎖を有する化合物としては、例えば、エトキシ-(3-マレイミドプロピ
25 オキシ)エタン、エトキシ-(3-マレイミドプロピオキシ)ブタン、ジエチレ
ングリコール(3-マレイミドプロピル)メチルエーテル、ポリエチレングリコ
ール(数平均分子量；400)メチル(3-マレイミドプロピル)エーテル、ジ
エチレングリコール(3-マレイミドプロピル)メチルエーテル、ポリエチレン
グリコール(数平均分子量；400)メチル(3-マレイミドプロピル)エーテ

- ル、トリメチロールプロパントリ（３－マレイミドプロピルエーテル）、ポリエチレングリコール（数平均分子量；４００）ビス（３－マレイミドプロピル）エーテル、ポリエチレングリコール（数平均分子量；４００）モノ（３－マレイミドプロピル）ビニルエーテルの如きエーテル系化合物；ジエチレングリコールビスマレイミドアセテート、ジエチレングリコールモノマレイミドアセテートアクリレート、ポリエチレングリコール（数平均分子量；４００）ビスマレイミドアセテート、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量；２５０）ビスマレイミドアセテート、ポリエチレングリコール（数平均分子量；４００）モノマレイミドカプロネートアクリレート、トリメチロールプロパントリマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパンジマレイミドアセテートモノアクリレート、ペンタエリスリトールテトラマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールジマレイミドアセテートジアクリレートなどのマレイミドエステル系化合物、イソホロンジイソシアナートと（ポリ）アルキレンポリオールとの当量混合物と２－マレイミドエタノールとの反応生成物などであるウレタン系化合物、テトラエチレングリコールビス（３－マレイミドプロピルカーボネート）の如きカーボネート系化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- 一般式（１）で表わされるマレイミド化合物のうち、ポリオキシアルキレン鎖を有しない化合物としては、例えば、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルマレイミド、Ｎ－ペンチルマレイミド、Ｎ－ヘキシルマレイミド、Ｎ－ラウリルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドなどの脂肪族炭化水素系マレイミド化合物；メチル（３－マレイミドプロピル）エーテル、テトラヒドロフルフリル－３－マレイミドプロピルエーテルなどのマレイミドエーテル；メチルマレイミドアセテート、エチルマレイミドカプロネート、エチレングリコールモノメチルエーテルマレイミドアセテート、テトラヒドロフルフリルマレイミドアセテートなどのマレイミドエステル；Ｎ－エチル－（２－マレイミドエチル）カーバ

- メートなどのマレイミドウレタン; 2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、
2-マレイミドエチル-イソプロピルカーボネートなどのマレイミドカーボネ-
ート; 1, 1-ビスマレイミドメタン、1, 2-ビスマレイミドエタン、1, 6-
ビスマレイミドヘキサン、1, 3-ビスマレイミドシクロヘキサンの如き脂肪族
5 炭化水素系マレイミド化合物; 1, 2-ビス(3-マレイミドプロピオキシ)エ
タン、4, 9-ジオキサー1, 12-ビスマレイミドドデカン、トリメチロール
プロパントリ(3-マレイミドプロピルエーテル)、などのエーテル化合物; エ
チレングリコールビスマレイミドアセテート、などのマレイミドエステル系化合
物; ビス(2-マレイミドエチル)カーボネート、ビス(3-マレイミドプロピ
10 ル)カーボネート、などのカーボネート系化合物、などが挙げられるが、これら
に限定されるものではない。

これらのマレイミド化合物は、例えば、欧州公開特許第878, 482号公報
記載の方法などの公知の技術を用いて容易に合成することができる。

- 本発明で使用する光重合性組成物には、マレイミド化合物以外に、ポリオキシ
15 アルキレン鎖と、(メタ)アクリル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリルア
ミド基、カルボン酸ビニル基、スチリル基、不飽和ジカルボン酸残基の如き重合
性官能基とを有する化合物を使用することができる。これらの化合物の中でも、
(メタ)アクリル基、ビニルエーテル基を有する化合物が好ましい。

- ポリオキシアルキレン鎖及び(メタ)アクリル基を有する化合物としては、例
20 えば、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エピクロルヒド
リン変性ブチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレー
ト、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、2-メトキシ(ポリ)エチレン
グリコール(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)プロピレングリコール(メ
タ)アクリレート、ノニルフエノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレ
25 ート、ノニルフエノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェ
ノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシ(ポリ)エチレン
グリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリ
レート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレング
リコール/ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如き単官能(ポ

- リ) エーテル (メタ) アクリレート; (ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) テトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレートの如きアルキレングリコールジ (メタ) アクリレート
- 5 類; エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル (ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物) の如き多価水酸基化合物と、(メタ) アクリル酸から誘導される多官能 (メタ) アクリレート類; ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテルを付加して得たジオールのジ (メタ) アクリレート; ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSの如きビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ (メタ) アクリレート; 水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS、などの水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ (メタ) アクリレート; トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ (メタ) アクリレート; 水添トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ (メタ) アクリレート; p, p'-
- 10 ービフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ (メタ) アクリレート; 水添ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ (メタ) アクリレート; p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン類のアルキレンオキシド変性体のジ (メタ) アクリレート; トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ (メタ) アクリレート; ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ、トリ又はテトラ (メタ) アクリレート; ジペンタエリスリトール1
- 15
- 20
- 25

- モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオール、モノ又はポリ（メタ）アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオールの如き多価アルコールの単官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート又は多官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート類；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）ペンタンジオール、（ポリ）メチルペンタンジオール、（ポリ）ヘキサジオールの如きジオール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アルケニルコハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き多塩基酸からなるポリエステルポリオールの（メタ）アクリレート；前記ジオール成分と多塩基酸と ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン又はメチルバレロラクトンからなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの（メタ）アクリレートの如き（ポリ）エステル（メタ）アクリレート；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコールの如き（ポリ）アルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテ

- トラヒドロフランの共重合体等のポリオールと、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソシアネートモノマーの一種類
- 10 以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアヌレート体の如きポリイソシアネートとからなるウレタン(メタ)アクリレート；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類の(ポリ)グリシジルエーテル；グリコール類のアルキレンオキシド変性物の(ポリ)グリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールの如き脂肪族多価アルコールの(ポリ)グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド変性物の(ポリ)グリシジルエーテルの如きアルキレン
- 15 型エポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート、等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

ポリオキシアルキレン鎖及びビニルエーテル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、

25

- ポリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジ
ビニルエーテル、テトラメチレングリコールメチルビニルエーテル、ジ（テトラ
メチレングリコール）メチルビニルエーテル、ジ（テトラメチレングリコール）
ジビニルエーテル、トリ（テトラメチレングリコール）メチルビニルエーテル、
5 トリ（テトラメチレングリコール）ジビニルエーテル、ポリ（テトラメチレング
リコール）メチルビニルエーテル、ポリ（テトラメチレングリコール）ジビニル
エーテル、1，6－ヘキサンジオールメチルビニルエーテル、ジ（ヘキサメチレ
ングリコール）メチルビニルエーテル、ジ（ヘキサメチレングリコール）ジビニ
ルエーテル、トリ（ヘキサメチレングリコール）メチルビニルエーテル、トリ（ヘ
10 キサメチレングリコール）ジビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）
メチルビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）ジビニルエーテル、
ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニル
エーテル、3－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2－ヒドロキシ－2－メチ
ルエチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプ
15 ロピレングリコールモノビニルエーテル、4－ヒドロキシブチルビニルエーテル、
1，6－ヘキサンジオールモノビニルエーテルの如き水酸基を有するモノビニル
エーテル；前記水酸基を有するモノビニルエーテルと、*m*－イソプロペニル－ α ，
 α －ジメチルベンジルイソシアネート、*p*－フェニレンジイソシアネート、*m*－
フェニレンジイソシアネート、*p*－キシレンジイソシアネート、*m*－キシレンジ
20 イソシアネート、2，4－トリレンジイソシアネート、2，6－トリレンジイソ
シアネート、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、3，3’－ジメチ
ルジフェニル－4，4’－ジイソシアネート、3，3’－ジエチルジフェニル－
4，4’－ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、プロピルイソシア
ネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4，
25 4’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネー
ト、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等のイソシアネー
トとのウレタン化反応によって得られるウレタン結合を有するビニルエーテル；
前記水酸基を含有するモノビニルエーテルと、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草
酸、安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒド

- ロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸；5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチル-ないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類；オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロモフタル酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物等の、カルボキシル基を有する化合物とのエステル化反応によって得られるエステル結合を有するビニルエーテル、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

- ポリオキシアルキレン鎖及び(メタ)アクリルアミド基を有する化合物としては、例えば、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエトキシ(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

ポリオキシアルキレン鎖及びカルボン酸ビニル基を有する化合物としては、例えば、エトキシエトキシ酢酸ビニルなどが挙げられる。

- ポリオキシアルキレン鎖及びスチリル基を有する化合物としては、例えば、4-(エトキシエトキシ)スチレン等が挙げられる。

- ポリオキシアルキレン鎖及び不飽和ジカルボン酸残基を有する化合物としては、例えば、ジ(エトキシエトキシ)マレートの如きマレイン酸エステル類、ジ(エトキシエトキシ)フマレートの如きフマル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸の如き多価不飽和カルボン酸と(ポリ)アルキレンポリオールとのエステル化反応物、等が挙げられる。

本発明で用いるポリオキシアルキレン鎖を有する重合性化合物は、上記した例示化合物の範囲に限定されるものではない。また、これらの化合物は、単独の化合物で用いることも、複数種の化合物を併用して用いることもできる。

本発明で使用する光重合性組成物には、上記に挙げるマレイミド化合物及びポ

リオキシアルキレン鎖を有する重合性化合物以外に、ポリオキシアルキレン鎖を有しない汎用の重合性化合物を併用することもできる。そのような化合物としては、マレイミド化合物、(メタ)アクリレート、ビニルエーテル化合物、(メタ)アクリルアミド誘導体、カルボン酸ビニル誘導体、スチレン誘導体、不飽和ポリエステルなどが挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリレート、ビニルエーテル化合物が好ましい。

電解質、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性化合物、光重合性マレイミド化合物からなる組成物における組成割合には、特に制限がないが、重合速度の点から、光重合性マレイミド化合物の割合は、全重合性化合物の10重量%以上が好ましく、20重量%以上が特に好ましい。

また、その場合、本発明で使用する光重合性組成物中のポリオキシアルキレン鎖を有する光重合性化合物の割合は、イオン導電特性の観点から、全重合性化合物の20重量%以上が好ましく、50重量%以上が特に好ましい。

一方、ポリオキシアルキレン鎖を有する光重合性マレイミド化合物を用いる場合、組成物中のポリオキシアルキレン鎖を有する光重合性マレイミド化合物の割合は、重合速度及びイオン導電特性の観点から、全重合性化合物の20重量%以上が好ましく、50重量%以上が特に好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖を有しない汎用の重合性化合物を併用する場合の併用量は、併用量が多すぎるとイオン導電性が低下することから、全重合性化合物の50重量%以下が好ましく、20重量%以下が特に好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖を有する光重合性マレイミド化合物を用いる時には、イオン導電性を向上させる点から、ポリオキシアルキレン鎖を有する単官能マレイミド化合物とポリオキシアルキレン鎖を有する多官能マレイミド化合物とを併用することが好ましい。この場合、高分子固体電解質が十分な剛性と負極と正極の分離を完全なものとするために、単官能マレイミド化合物の併用割合は、全重合性化合物の5～50重量%の範囲が好ましい。3官能以上の多官能マレイミド化合物は3次元マトリックスの形成に有用であるが、同様の観点から、全重合性化合物の2～30重量%の範囲が好ましい。ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性化合物を用いるときも同様である。

本発明の高分子固体電解質に用いられる電解質は、通常の電解質として用いられるものであれば、特に制限はなく使用でき、例えば、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、などが挙げられる。

リチウムイオン電池やリチウム金属電池用に本発明の高分子固体電解質を用いる場合、リチウムイオンを含有する塩が好ましい。リチウムイオンを含有する塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAlCl_4 、などが挙げられる。

電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック素子、太陽電池などに本発明の高分子固体電解質を用いる場合、電荷でキャリアーとしたイオンを含んでいれば良く、上記のリチウム塩に加えて、 NaClO_4 、 NaI 、 KClO_4 、 KI 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 AgClO_4 、などが挙げられる。

高分子固体電解質がゲル状である場合には、本発明で使用する光重合性組成物に溶媒を併存させることができる。そのような場合に用いる溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの如きカーボネート系溶媒； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリン-2-オンの如きラクトン系溶媒；メチラール、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、アルコキシポリアルキレングリコール、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランの如きエーテル系溶媒、などが挙げられる。

電解質は、本発明で使用する光重合性組成物を構成するマレイミド化合物等の重合性化合物あるいは用いる溶媒への溶解度の限界を超えない範囲で使用できる。溶解度は組成物を構成する重合性化合物と使用する溶媒により様々であり、一概に規定できないが、通常、電解質の溶解度限界量がイオン電導度を最大にするために使用される。一般に、電解質の使用割合は、組成物を構成する重合性化合物及び溶媒に対し、0.5～50重量%の範囲が好ましく、1～20重量%の範囲が特に好ましい。

溶媒を含有しない高分子固体電解質として用いる場合は、上記溶媒のうち、低

沸点の溶媒に電解質及び重合性化合物を溶解させ、この溶液を一方の電極あるいは剥離性のある高分子フィルム状にキャストし、溶媒を減圧下留去した後、光を照射することによって本発明の高分子固体電解質を得ることができる。この場合、溶媒を留去した後、電解質が析出しない範囲の濃度に調整する必要がある。また、

5 溶媒を用いず、重合性化合物に電解質を溶解させて用いることもできる。

また、ゲル状高分子固体電解質として使用する場合、電解質溶液の添加量が多い方がイオン電導度は向上するが、多すぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する傾向にあるので好ましくない。電解質溶液の添加量は、重合性化合物の12重量倍以下が好ましく、8倍量以下が特に好ましい。

10 本発明の高分子固体電解質を、電気二重層コンデンサーやリチウム電池として用いる場合には、負極活物質として、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料の如きアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位の電極；リチウム金属、リチウムアルミニウム合金、リチウム鉛合金、リチウムアンチモン合金、炭素材料；天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、C60などのフラーレン、などが用いられる。

15 本発明の高分子固体電解質を、電気二重層コンデンサーやリチウム電池として用いる場合には、正極活物質として、金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子、炭素材料の如き高酸化還元電位の電極物質；酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム、などが用いられる。

また、導電性高分子も正及び／又は負極活物質として使用することができる。そのような目的で利用できる導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチオフェンとその誘導体、
25 ポリアニリン及びその誘導体、ポリアセン、などが挙げられる。

本発明の高分子固体電解質を、エレクトロクロミックディスプレイに用いる場合、一方の電極活物質として、タングステンオキシド、メチルビオローゲン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体などを用いることができる。

本発明の高分子固体電解質を、湿式太陽電池として用いる場合には、一方の電

- 極活物質として、シリコン、酸化亜鉛、酸化チタン、硫化カドミウムなどの無機半導体、メチルピオローゲン、ルテニウムビスピリジル錯体、ポルフィリンやフタロシアニンなどの有機色素で色素増感されたこれらの無機半導体、ペリレン及びその誘導体、ポルフィリン及びその誘導体、フタロシアニン及びその誘導体など
- 5 の有機色素を含有する薄膜、上掲の導電性高分子、などが用いられる。

- 本発明の高分子固体電解質を用いて、これらのデバイスを構築する方法としては、例えば、(1)正極活物質上に本発明で使用する光重合性組成物を塗布し、光を照射して重合した後、負極活物質層を積層してデバイスを構築する方法、(2)負極活物質上に本発明で使用する光重合性組成物を塗布し、光を照射して重合した後、
- 10 正極活物質層を積層してデバイスを構築する方法、(3)不織布、ポリエチレンメッシュなどに本発明で使用する光重合性組成物を含浸させ、光を照射して重合させた後、正及び負極活物質層を積層してデバイスを構築する方法、(4)正、負極活物質層を一定の間隔をあけて向かい合わせ、その間に本発明で使用する光重合性組成物を注入する。次いで、正又は負極活物質層を透過して光を照射して本発明
- 15 で使用する光重合性組成物を重合させ、デバイスを構築する方法、(5)剥離性フィルム上にキャストし、ついで光を照射して本発明で使用する光重合性組成物を重合させた後、正及び負極活物質層で挟持してデバイスを構築する方法、などが挙げられる。

- 本発明で使用する光重合性組成物を塗布する方法としては、ドクターブレード
- 20 法、スピンコート法、含浸法、注入法、キャスト法など、公知慣用の手法を用いることができる。

- 本発明で使用する光重合性組成物は、200～400nmに固有の分光感度を有しており、汎用の光重合開始剤不在下に、波長180～500nmの紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることができ、とりわけ、254nm、3
- 25 08nm、313nm、365nmの波長の光が、本発明で使用する光重合性組成物の重合に有効である。また、本発明で使用する光重合性組成物は、空气中及び／又は不活性ガス中のいずれにおいても重合させることができる。

波長180～500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケ

ミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀ーキセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光が挙げられる。

さらに、本発明で使用する光重合性組成物には、用途に応じて、種々の非反応性化合物などを適宜併用することもできる。

次に、本発明の高分子固体電解質を用いて構成したデバイスの一例としてリチウムイオン二次電池について説明する。図1に示した概略断面図は、薄型リチウム二次電池の一例であり、2の本発明で使用する光重合性組成物を紫外線照射により重合させ、正極活物質1及び負極活物質3で挟持した構造である。正及び負極活物質は集電体4上に形成されており、スペーサー5により電解質膜厚0.1mmに調整されており、絶縁性樹脂封止剤6により封止されている。このようにして構築されたリチウムイオン二次電池は更に絶縁性樹脂封止剤7によって封止されている。8はリード線である。本例は本発明の高分子固体電解質を用いて構築した全固体デバイスの一例であり、これによって本発明の応用範囲が限定されるものではない。

本発明で使用する光重合性組成物は、汎用の光重合開始剤を併用することなく重合物などを形成できる。従って、本発明の高分子固体電解質を使用することにより、従来の汎用の光重合開始剤が原因で発生していたデバイス特性の劣化を防止することができ、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイ、湿式太陽電池などの電気化学的デバイスなどの用途に有用である。

実施例

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の例において、「%」は、特に断りがない限り、「重量%」を表わすものとする。

(実施例1)

光重合性化合物として、ポリエチレングリコール（数平均分子量400）ビスマレイミドアセテート（略称：MIAPEG400）を使用し、これに、0.5

モル/L濃度のLiPF₆/エチレンカーボネート・プロピレンカーボネート(50/50容量比)溶液を同重量加えて均一溶液とした後、ポリエチレンテレフタレート製のフィルム(以下、PETフィルムという。)上に膜厚100 μ mとなるように塗布した。

- 5 この組成物に120W/cmの高圧水銀灯から900J/m²の紫外線を照射することによって、厚さ約50 μ mのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

(実施例2)

- 10 実施例1において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量250)ビスマレイミドアセテート(略称:MIAPTMG250)を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ約50 μ mのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

15 (実施例3)

実施例1において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量650)ビスマレイミドアセテート(略称:MIAPTMG650)を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ約50 μ mのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

20

(実施例4)

- 実施例1において、MIAPEG400に代えて、MIAPEG400とポリエチレングリコール(数平均分子量400)ジアクリレート(略称:PEG400DA)の重量比1/1の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ
25 約50 μ mのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

(実施例5)

実施例1において、MIAPEG400に代えて、テトラヒドロフルフルマレイミドアセテート(略称;MIATHF)とポリエチレングリコール(数平均

分子量400) ジアクリレート (略称: PEG400DA) の重量比1/2の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ約50 μ mのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

5 (比較例1)

実施例1において、MIAPEG400に代えて、PEG400DAを用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布した後、紫外線を照射したが、重合が起こらず、自立フィルムは得られなかった。

10 実施例1～5と比較例1から、本発明で使用する光重合性組成物を用いた場合には、ゲル状高分子固体電解質が得られ、本発明の材料が優れていることは明らかである。

(実施例6)

15 厚さ0.1 μ mのインジウムチンオキシド (ITO) からなる蒸着膜を有するガラス基板を電極とし、0.14mmのスペーサーを介してセルを製作した。光重合性化合物として、ポリエチレングリコール (数平均分子量400) ビスマレイミドアセテート (略称: MIAPEG400) を使用し、これに、0.5モル/L濃度のLiPF₆/エチレンカーボネート・プロピレンカーボネート (50/50容量比) 溶液を、同重量の溶解した溶液を調整して、上記セルに注入した。

20 120W/cmの高圧水銀燈を用いて照射量24000 J/m²の紫外線をITO付ガラスを通じて照射して光重合性化合物を重合させた後、乾燥アルゴンを封入したグローブボックス中にセルを置き、25℃においてインピーダンス法により100mVを印加して、周波数が1KHz時の導電率を測定した。ITO電極の抵抗値を補正した高分子固体電解質の周波数が1KHz時の導電率を表1に示した。

(実施例7)

実施例6において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコ

ール（数平均分子量250）ビスマレイミドアセテート（略称：MIAPTMG 250）を用いた以外は、実施例6と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

5 （実施例8）

実施例6において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量650）ビスマレイミドアセテート（略称：MIAPTMG 650）を用いた以外は、実施例6と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

10

（実施例9）

実施例6において、MIAPEG400に代えて、MIAPTMG250とポリエチレングリコール（数平均分子量400）ジアクリレート（略称：PEG400DA）の重量比1／1の混合物を用いた以外は、実施例6と同様にして、高
15 分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

（実施例10）

実施例6において、MIAPEG400に代えて、テトラヒドロフルフルマレイミドアセテート（略称：MIA THF）とポリエチレングリコール（数平均
20 分子量400）ジアクリレート（略称：PEG400DA）の重量比1／2の混合物を用いた以外は、実施例6と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

（比較例2）

25 実施例6において、MIAPEG400に代えて、「イルガキュアー184」（光重合開始剤）を2重量%含有するPEG400DAを用いた以外は、実施例6と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

表 1

| | 光重合性化合物 | 導電率 (S/cm) |
|--------|---------------------------|----------------------|
| 実施例 6 | MI APEG 400 | 1.6×10^{-4} |
| 実施例 7 | MI APTMG 250 | 8.2×10^{-5} |
| 実施例 8 | MI APTMG 650 | 1.3×10^{-4} |
| 実施例 9 | MI APTMG 250/PEG 400DA | 7.6×10^{-5} |
| 実施例 10 | MI ATHF/PEG 400DA | 5.3×10^{-5} |
| 比較例 2 | PEG 400DA (イルガキュア 184 使用) | 2.2×10^{-5} |

表 1 に示した結果から、本発明で使用する光重合性組成物を紫外線重合させて得た固体電解質の導電率は、汎用の光重合開始剤を用い、ポリエチレングリコール（数平均分子量 400）ジアクリレートを重合成分とする組成物を用いて作製した固体電解質の導電率より高い値であることが明らかである。

（実施例 11～15、比較例 3）

充放電サイクルの繰り返し時の電解質の変化を測定する代わりとして、交流印加時の導電率の変化を観測した。

実施例 6～10 及び比較例 2 と同様にして得たセルに乾燥アルゴンを封入した 25℃に保持したグローブボックス中に置き、100mV、1KHz を印加し、24 時間後の導電率を測定し、その結果を表 2 にまとめて示した。

表 2

| | 光重合性化合物 | 導電率 (S/cm) | |
|--------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | 測定開始時 | 24時間後 |
| 実施例 11 | MI APEG 400 | 1.6×10^{-4} | 1.5×10^{-4} |
| 実施例 12 | MI APTMG 250 | 8.2×10^{-5} | 8.1×10^{-5} |
| 実施例 13 | MI APTMG 650 | 1.3×10^{-4} | 1.1×10^{-4} |
| 実施例 14 | MI APTMG 250 /PEG 400DA | 7.6×10^{-5} | 7.3×10^{-5} |
| 実施例 15 | MI ATHF / PEG 400 DA | 5.3×10^{-5} | 4.7×10^{-5} |
| 比較例 3 | PEG 400DA (イルガキュア 184 使用) | 2.2×10^{-5} | 3.5×10^{-6} |

表 2 に示した結果から、本発明で使用する光重合性組成物を用いて形成したセルの導電率は測定開始時と 24 時間後においてもほとんど変化しないのに対し、
5 汎用の光重合開始剤を使用して形成した比較例 3 のセルの導電率はほぼ 1 / 10 に低下していることが明らかである。

従って、本発明で使用する光重合性組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池は、充放電サイクルの繰り返し時の導電特性の安定性に優れるので、充放電容量の低下も無いと考えられる。

- 10 また、同様に、本発明で使用する光重合性組成物を用いて他の電気化学素子を形成した場合にも、安定性に優れると考えられる。

産業上の利用可能性

本発明の高分子固体電解質は、実用化レベルのイオン導電度を示し、しかも、光重合開始剤を使用していないので、充放電を繰り返すことによっても高分子固体電解質の充放電容量が低下することが少ないという利点を有す。
15

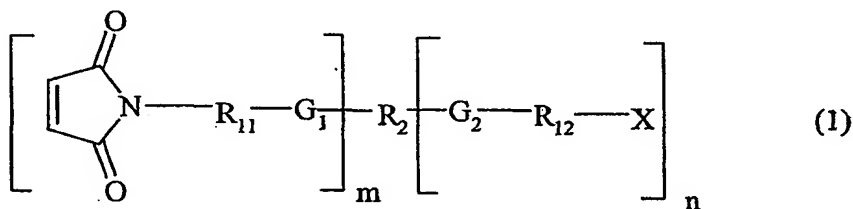
請 求 の 範 囲

1. (a)電解質及び(b)ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性化合物とを含有する光重合性組成物を光重合させた固体からなる高分子固体電解質において、

5 前記光重合性組成物が光重合性マレイミド化合物を含有することを特徴とする高分子固体電解質。

2. 光重合性マレイミド化合物が、N-アルキルマレイミド構造又はN-シクロアルキルマレイミド構造を有する化合物である特許請求の範囲第1項記載の高分子固体電解質。

3. N-アルキルマレイミド構造又はN-シクロアルキルマレイミド構造を有する化合物が、一般式(1)



15 (式中、mは1～6の整数を表わし、nは0～5の整数を表わすが、mとnとの和は1～6の整数である。R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基を表わす。G₁及びG₂は各々独立して、単結合、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、エーテル基、エステル基、ウレタン基及びカーボネート基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。m+n=1の場合、R₂は、水素、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び末端が水酸基又はアルキル基であるポリオキシアルキレン鎖からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。m+n≥2の場合、R₂は、水素、直鎖もしくは分岐した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及びポリオキシアルキレン鎖からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表わす。Xは重合性官能基を表わす。)

25 で表されるマレイミド基を有する化合物である特許請求の範囲第2項記載の高分

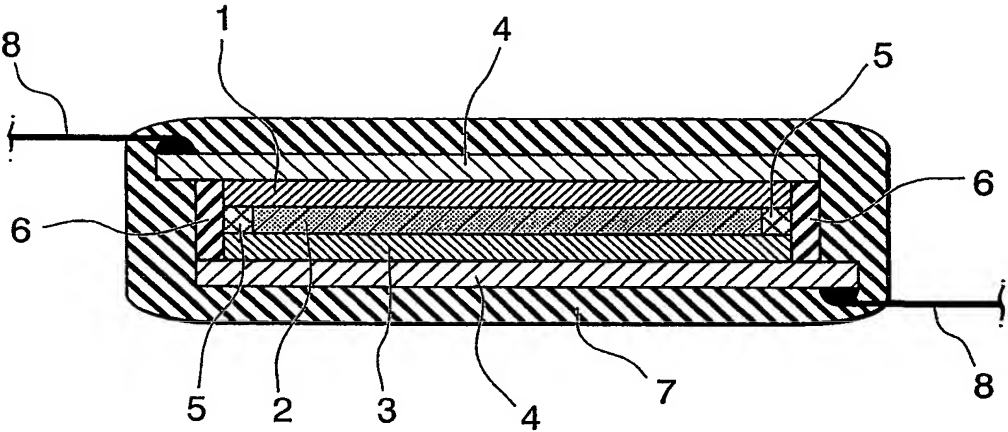
子固体電解質。

4. 光重合性マレイミド化合物が、ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物である請求の範囲第2項記載の高分子固体電解質。

5

5. 請求の範囲第1項記載の高分子固体電解質を電極間に挟持してなる電池。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M 10/40, C08G 65/329-65/337, 85/00
C08F 290/00-290/14, 299/00-299/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| EX | JP 2000-306605 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 02 November, 2000 (02.11.00), Par. Nos. [0124] to [0127], [0143] (Family: none) | 1-5 |
| Y | EP 878482 A1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 18 November, 1998 (18.11.98), Claims 1~11; page 3, lines 5~9 & JP 11-124403 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims 1 to 11; Par. No. [0001] | 1-5 |
| Y | JP 9-50802 A (Japan Energy Corporation), 18 February, 1997 (18.02.97), Par. Nos. [0025], [0029] (Family: none) | 1-5 |
| Y | JP 8-295711 A (NIPPON OIL COMPANY, LTD.), 12 November, 1996 (12.11.96), Par. Nos. [0003] to [0006] (Family: none) | 1-5 |
| Y | JP 2000-80138 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 21 March, 2000 (21.03.00), Claims 1, 2 (Family: none) | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"B" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2000 (21.12.00)Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07327

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 3-266364 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 27 November, 1991 (27.11.91) (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 11-21470 A (TOAGOSEI CO., LTD.), 26 January, 1999 (26.01.99) (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2000-149660 A (TDK Corporation), 30 May, 2000 (30.05.00) (Family: none) | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40, C08G 65/329-65/337, 85/00
C08F 290/00-290/14, 299/00-299/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| EX | JP, 2000-306605, A (大日本インキ化学工業株式会社), 02. 11月. 2000 (02. 11. 00), 【0124】～【0127】, 【0143】段落 (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | EP, 878482, A1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 18. November. 1998 (18. 11. 98), claim 1~11, page 3, line 5~9 & JP, 11-124403, A (大日本インキ化学工業株式会社), 11. 5月. 1999 (11. 05. 99), 【請求項1】～【請求項11】, 【0001】段落 | 1-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 00

国際調査報告の発送日

16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之



4X 3033

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP, 9-50802, A (株式会社ジャパンエナジー), 18. 2月. 1997 (18. 02. 97), 【0025】, 【0029】段落 (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | JP, 8-295711, A (日本石油株式会社), 12. 11月. 1996 (12. 11. 96), 【0003】~【0006】段落 (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | JP, 2000-80138, A (日本化薬株式会社), 21. 3月. 2000 (21. 03. 00), 【請求項1】, 【請求項2】 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP, 3-266364, A (日本合成ゴム株式会社), 27. 1月. 1991 (27. 11. 91) (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP, 11-21470, A (東亜合成株式会社), 26. 1月. 1999 (26. 01. 99) (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP, 2000-149660, A (ティーディーケイ株式会社), 30. 5月. 2000 (30. 05. 00) (ファミリーなし) | 1-5 |